

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 02097559 A

(43) Date of publication of application: 10.04.1990

(51) Int. Cl. C08L 83/07
C08K 3/00, C08L 83/05

(21) Application number: 63249607

(22) Date of filing: 03.10.1988

(71) Applicant: TOSHIBA SILICONE CO LTD

(72) Inventor: TOYA MASANORI

(54) HEAT-CONDUCTIVE SILICONE COMPOSITION

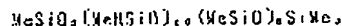
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title composition having a high thermal conductivity and suited as a heat-dissipating adhesive by mixing a specified polyorgano(hydrogen)siloxane with a platinum catalyst and a heat-conductive filler in a specified weight ratio.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. polyorganosiloxane (A) having at least two Si-bonded alkenyl groups in the molecule and a viscosity (25°C) of 50-100000cP is

mixed with a polyorganohydrogensiloxane (B) having at least three Si-bonded hydrogen atoms in the molecule (e.g., a compound of the formula), in such an amount that the number of the hydrogen atoms is 0.5-4 per alkenyl group of component A, a catalyst (C) selected from platinum and its compounds, in an amount of 0.1-100ppm (in terms of the platinum atom) based on the weight of component A, and 100-800 pts.wt. heat-conductive filler (D) (e.g., monodisperse alumina) of a mean particle diameter of 5-20 μ m.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A) 平2-97559

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月10日

C 08 L 83/07

LRP

6609-4J

C 08 K 3/00

C 08 L 83/05

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熱伝導性シリコン組成物

⑯ 特 願 昭63-249607

⑰ 出 願 昭63(1988)10月3日

⑱ 発 明 者 戸 矢 正 則 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑲ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

熱伝導性シリコン組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 (A) ケイ素原子に結合せるアルケニル基が1分子中に少なくとも2個存在する、25℃における粘度が50~100,000cpのポリオルガノシロキサン 100重量部
 - (B) ケイ素原子に結合せる水素原子を1分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、ケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)成分に含有されるアルケニル基1個に対して0.5~4.0個になるような量
 - (C) 白金及び白金化合物からなる群より選ばれる触媒、白金原子として(A)成分重量に対して0.1~100ppmとなる量
- 及び
- (D) 平均粒子径5~20 μ mの熱伝導性充填剤 100~800重量部

からなることを特徴とする熱伝導性シリコン組成物。

- 2 (D) が粒度分布として5 μ m以下の粒子及び10 μ m以上の粒子をそれぞれ20%以上含有する熱伝導性充填剤である請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物
- 3 (A) ケイ素原子に結合せるアルケニル基が1分子中に少なくとも2個存在する、25℃における粘度が50~100,000cpのポリオルガノシロキサン 100重量部
- (B) ケイ素原子に結合せる水素原子を1分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、ケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)成分に含有されるアルケニル基1個に対して0.5~4.0個になるような量
- (C) 白金及び白金化合物からなる群より選ばれる触媒、白金原子として(A)成分重量に対して0.1~100ppmとなる量
- (D) 平均粒子径5~20 μ mの熱伝導性充填剤

100～800重量部

及び

(E) 接着助剤 0.001～10重量部

からなる熱伝導性シリコン組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は熱伝導性シリコン組成物に関し、さらに詳しくは電気・電子材料等の放熱性ポッティング剤、接着剤として有用な熱伝導性シリコン組成物に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

従来からパワートランジスタなどの半導体素子の発熱を防止するために放熱フィンと半導体素子の間に熱伝導性の良い放熱グリース及び放熱シートが用いられてきている。放熱グリースの場合、半導体素子の形状に影響されることなく、手軽に塗布できる点で現在でも多量に使用されている。しかし、他の部品を汚損したり、長期間使用するとオイルの流出があるなどの問題が生じる。

本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、熱伝導性充填剤の粒径を限定することにより、熱伝導率を上げて粘度が余り高くないことを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は即ち、

(A) ケイ素原子に結合せるアルケニル基が1分子中に少なくとも2個存在する、25℃における粘度が50～100,000cpのポリオルガノシロキサン 100重量部

(B) ケイ素原子に結合せる水素原子を1分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、ケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)成分に含有されるアルケニル基1個に対して0.5～4.0個になるような量

(C) 白金及び白金化合物からなる群より選ばれる触媒、白金原子として(A)成分重量に対して0.1～100ppmとなる量

及び

一方、放熱シートは他の部品を汚損したりオイルの流出等の問題はないものの、半導体素子の形状に合わせて成形する必要があり、又、ネジ止め等で壊んで放熱性が劣る等の問題がある。

そのような理由から、液状シリコンゴム組成物をポッティング剤や接着剤として用いる方法が提示されている(特開昭61-157569号公報)。しかしながら、現行のこのような組成物は、放熱効果を上げるために充填剤の配合量を増すと組成物の粘度が高くなりすぎて、このような組成物を半導体及び放熱フィンに塗布する際に均一な塗布が不可能になるばかりか、空気が混入し放熱性を劣化させる原因にもなるという問題がある。

〔発明の目的〕

本発明は、上記の問題を解消し、高い熱伝導性をもちながら、組成物の粘度があまり高くなりず作業性の良い熱伝導性シリコン組成物の提供を目的とする。

〔発明の構成〕

(D) 平均粒子径5～20 μ mの熱伝導性充填剤100～800重量部

からなることを特徴とする熱伝導性シリコン組成物である。

本発明の組成物を構成する(A)成分のポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に直結したアルケニル基を1分子中に少なくとも2個有するもので、直鎖状でも分岐状でもよく、またこれらの混合物でもよい。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、1-ヘキセニル基などが例示されるが、合成のし易さからビニル基が最も有利である。ケイ素原子に結合せる残余の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基などのアラルキル基が例示され、さらに、クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などの置換炭化水素基も例として挙げられる。これらのうち、合成の容易さ、

硬化後の良好な物理的性質を保持するために必要なポリオルガノシロキサン(Ａ)の重合度をもちながら硬化前の低い粘度を保持しうる点から、メチル基が最も好ましい。ケイ素原子に結合せるアルケニル基は、ポリオルガノシロキサンの分子鎖の末端、途中のいずれに存在しても、またその双方に存在してもよいが、硬化後の組成物に優れた機械的性質を与えるためには、少なくとも末端に存在することが好ましい。

また、このポリオルガノシロキサン(Ａ)は25℃における粘度は10～100,000cPであり、50～10,000cPが更に好ましい。粘度が低すぎると組成物の充填剤がすぐに分離してしまい、また粘度が高すぎると配合できる充填剤の量が限定されるために必要な熱伝導性が得られなくなる。

本発明の組成物を構成する(Ｂ)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、架橋により組成物を網状化するために、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有することが必要である。ケイ素原子に結合せる残余の有機

基としては、前述の(Ａ)成分における基と同様のものが例示されるが、合成の容易さから、メチル基が最も好ましい。また、アルケニル基が存在していてもよい。かかるポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、直鎖状、分岐状及び環状のいずれであってもよく、またこれらの混合物であってもよい。

(Ｂ)成分の配合量は、(Ａ)成分中のアルケニル基1個に対し、(Ｂ)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.5～4.0個、好ましくは1.0～3.0個となるような量である。このような好ましい範囲内にある場合は、組成物の硬化が十分に進行して、硬化後の組成物の硬さが増大し、さらに硬化後の組成物の物理的性質と耐熱性が向上する。

本発明の組成物を構成する(Ｃ)成分の白金及び白金化合物から選ばれる触媒は、(Ａ)成分のアルケニル基と(Ｂ)成分のヒドロシリル基との間の付加反応を促進する成分である。この(Ｃ)成分としては、例えば白金の単体、塩化白金酸、

白金－オレフィン錯体、白金－アルコール錯体、白金配位化合物などが例示される。(Ｃ)成分の配合量は(Ａ)成分重量に対し白金原子として0.1～100ppmの範囲である。0.1ppm未満では触媒としての効果がなく、100ppmを超えても特に硬化速度の向上は期待できない。

本発明の組成物を構成する(Ｄ)成分は、本組成物に熱伝導性を付与するための充填剤である。このような充填剤としては、アルミ粉、銅粉、ニッケル粉等の金属粉末；アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化クロム、酸化チタン等の金属酸化物；窒化ホウ素、炭化ホウ素、チタンカーバイト、炭化ケイ素、窒化アルミニウム等のセラミックス類が例示されるが、特に電気絶縁性が必要な場合は金属酸化物かセラミックス類が好ましく、特に放熱効果の点からアルミナと窒化ケイ素が好ましい。

本発明において特徴的なことは、この熱伝導性充填剤の平均粒子径が5～20μmであることである。平均粒子径が5μm未満の場合は組成

物に充填する場合に必要な放熱効果を与えるだけの配合ができず、また平均粒子径が20μmを超えると補強効果が少なく、また放熱効果もよくない。

さらに本発明において好ましいことは、該充填剤の粒度分布が単分散でなく、広い粒度分布を持つことである。即ち、前述の平均粒子径においても、粒度の細かいものと比較的荒いものの混合体になることが系への充填の容易さ、熱伝導率の高いこと、組成物の粘度が適正値を保ちやすいことから好ましく、粒度分布において5μm以下の粒子と10μm以上の粒子が各々20%以上存在していることがより好ましい。

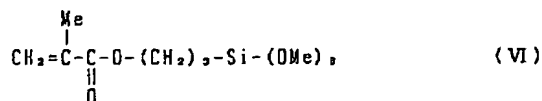
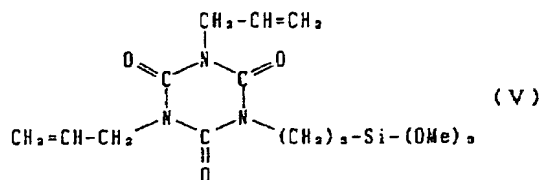
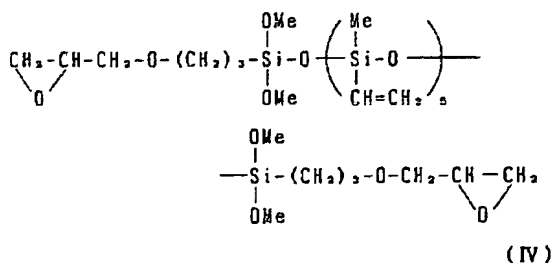
このような充填剤は、例えばアルミナの場合は粒度分布が広くかつ平均粒子径が5～20μmのものを選んでも、また平均粒子径5μm以下の単分散のものと平均粒子径20μm以上のものを配合して用いてもよい。

(Ｄ)成分の配合量は(Ａ)成分100重量部に対し100～800重量部である。100重量部未満で

は熱伝導性が十分でなく、800重量部を超えると系に配合して流動性を発揮できない。

本発明の組成物をボッティング剤として用いる場合は、基本組成として(A)～(D)成分でよいが、例えば発熱体と放熱フィンを接着し固定するような場合は、適宜接着性を付与するべく(E)接着助剤が併用される。この(E)成分の付加反応によって硬化するシリコンゴムの接着助剤としては、例えば特公昭47-36255号公報、特公昭50-3460号公報、特公昭53-13508号公報、特公昭56-39783号公報、特開昭48-16952号公報、特開昭50-124953号公報、特開昭52-22051号公報、特開昭52-126455号公報、特開昭53-144960号公報、特開昭54-37157号公報、特開昭54-80358号公報及び特開昭54-91559号公報などに開示されているものが用いられる。具体的には、分子中に次のような官能基をもったシラン誘導体やシロキサン誘導体が好ましい。

- ① Si-H結合とエポキシ基
- ② Si-H結合とアルコキシ基

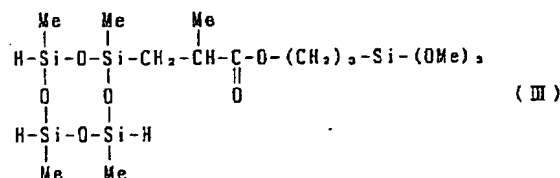
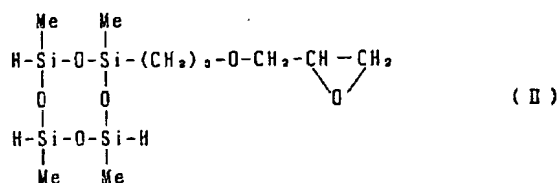
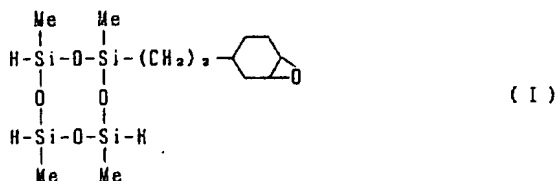


(有機過酸化物と併用)

この場合の(E)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。少なすぎると接着性付

- ③ ビニル基、エポキシ基、アルコキシ基
- ④ アリル基とアルコキシ基
- ⑤ (メタ)アクリロキシ基とアルコキシ基

これらの官能基を有する化合物として次のような化合物が挙げられる。ただし、下記式中、Meはメチル基を表す。



与が不十分であり、多すぎるとゴムの特性に悪影響を及ぼす。

本発明の組成物には上記した(A)～(D)或いは(A)～(E)成分以外に必要に応じて補強用の充填剤を配合できる。この充填剤としては、ヒュームドシリカ、疎水化沈降法シリカ、溶融シリカ、石英微粉末、珪藻土、溶融タルク、タルク、ガラス繊維、グラファイト、カーボン、顔料等が例示される。この充填剤の量は(D)の充填剤による粘度上昇が大きいので、多量に添加するのは好ましくなく、(A)成分100重量部に対し30重量部以下である。

本発明の組成物は、上記した(A)～(D)或いは(A)～(E)成分を混合することによって得られるが、(A)、(B)及び(C)成分は、混合した場合常温でも反応し硬化してしまうので、その使用に際して(A)、(B)及び(C)成分のうちいずれか1つの成分を保存しておいて、直前に混合して用いるか、又は組成物中に公知の安定化剤を配合することにより硬化反応を防止する必要がある。

ある。

[発明の効果]

このようにして得られる本発明の組成物は、例えばレギュレータ及びイグナイタなどのセラミック基板と放熱フィンの放熱接着、パワートランジスタと放熱フィンの放熱接着及びプリンターのドットヘッドと放熱フィンの放熱接着用に使用される。

以上説明したとおり、本発明の光熱伝導性シリコーン組成物は、高い熱伝導率を有しているため、発熱源からの熱を効率よく放熱フィン等に伝えることができる。半導体等のパワーアップ及び集積化に伴う発熱量の増大にも大きく役立つものである。

また、接着性を付与した組成物はネジ止め等の必要がなく、電気・電子部品の小型化にも十分役立つものである。特に車載用の電気・電子部品に好適に利用される。

[実施例]

以下、実施例を掲げて本発明をさらに詳述す

の含有量が85%の単分散アルミナ

D-2: 平均粒子径25 μ m、粒子径10~50 μ mの

含有量が90%の単分散アルミナ

D-3: 平均粒子径15 μ m、粒子径5 μ m以下の

含有量が35%で、かつ粒子径10 μ m以上の

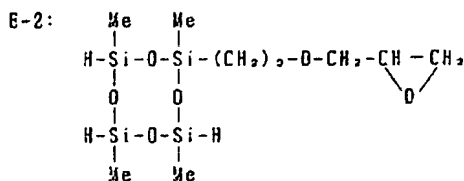
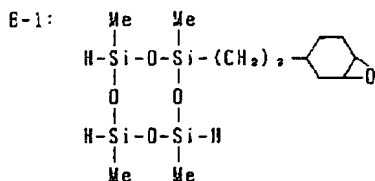
含有量が35%の広い分布を持つアルミナ

D-4: 平均粒子径10 μ m、粒子径5 μ m以下の

含有量が40%で、かつ粒子径10 μ m以上の

含有量が30%の広い分布を持つアルミナ

(E) 成分:



る。なお、以下において「部」はすべて「重量部」を表し、「%」はすべて「重量%」を表す。

まず、本発明組成物及び比較例組成物を形成する以下の各成分を用意した。

(A) 成分:

A-1: 両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、25℃における粘度が1,000cPのポリジメチルシロキサン

A-2: 両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、25℃における粘度が350cPのポリジメチルシロキサン

(B) 成分:

B-1: $\text{MeSiO}_2(\text{MeHSiO})_{10}(\text{MeSiO})_4\text{SiMe}_3$

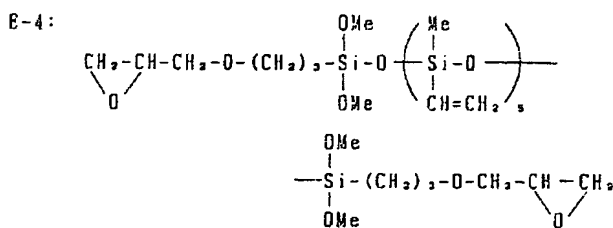
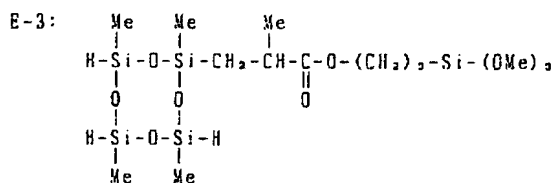
で示されるポリオルガノハイドロジェンシロキサン

(C) 成分:

C-1: 塩化白金酸のオクタノール溶液、白金原子として2%含有

(D) 成分:

D-1: 平均粒子径3.5 μ m、粒子径2~8 μ m



(A)~(E)成分を以下のように混合して本発明組成物及び比較例組成物を得た。即ち、容器に(A)成分を取り、第1表に示す配合量で(D)成分を加え、徐々に加熱して150℃で1時間混練した後、30mmHg以下で加熱減圧した。この混合体を常温になるまで冷却してベースコンパウンドとし、(B)、(C)及び(E)成分を第1表に示す配合量で加えて均一になるように混合した。

この組成物について以下の評価を行った。

① 粘 度 :

回転粘度計にて測定 (25℃)

② 熱伝導率 :

各組成物を2mm厚のシート状にして150℃、1時間加熱してゴム弾性体にした後、25℃に戻し、昭和電工製 Shotherm QTM-0Ⅱ迅速熱伝導率計にて測定

③ 剪断接着強さ :

Al板及びポリフェニレンサルファイド

(PPS)板に1mm厚の接着体を作成し、

JIS C-2107に準じて行った。

結果を第1表に示す。

第 1 表

	本 発 明				比 較 例	
	1	2	3	4	5	6
A-1 (部)	100		100	100	100	
A-2 (部)		100				100
B-1 (部)	1	1	1	1	1	1
-SiH/-SiVi	1.6	2.3	1.6	1.6	1.6	2.3
C-1 (部)	2	2	2	2	2	2
D-1 (部)				200	500	
D-2 (部)				300		600
D-3 (部)	400	600				
D-4 (部)			600			
E-1 (部)	2			2	2	
E-2 (部)		1				1
E-3 (部)			1			
E-4 (部)		1	1			1
外 観	白 色 流 動 性				白色非流動	
粘 度 (25℃, cP)	10,000	30,000	55,000	15,000	1,000,000	測定不可
熱伝導率 (cal/cm・S・℃)	3.5×10^{-2}	4.2×10^{-2}	4.1×10^{-2}	3.8×10^{-2}	3.6×10^{-2}	3.8×10^{-2}
切断接着強さ (kg・f/cm ²)	Al / Al	19	18	18	17	8
	PPS / PPS	14	13	13	10	5

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 63 年特許願第 249607 号 (特開平
2-97559 号, 平成 2 年 4 月 10 日
発行 公開特許公報 2-976 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. ⁵	識別 記号	庁内整理番号
C08L 83/07 C08K 3/00 C08L 83/05	LRP	6939-4J

- (1) 明細書 5 頁 20 行 ~ 6 頁 2 行 「及び…800
重量部」を
「(D) 平均粒子径 5 ~ 20 μ m の熱伝導性充
填剤 100 ~ 800 重量部
及び
(E) 接着助剤 0.001 ~ 10 重量部」と訂正
(1) 同 9 頁 12 行 「金属酸化物 ;」の後に「窒
化ケイ素、」を加入
(1) 同 11 頁 3 ~ 7 行 「本発明…併用される。」
を「本発明の (E) 接着助剤は、本発明の組
成物を発熱体と放熱フィンを接着し固定す
るような用途に用いる際に、その接着性を
増強する目的で配合される必須の成分であ
る。」と訂正
(1) 同 14 頁 3 ~ 4 行 「(A) ~ (D) 或いは」を削
除
(1) 同 14 頁 13 ~ 14 行 「(A) ~ (D) 或いは」を削
除

平成 4, 4, 2 発行

手続補正書 (自発)

平成 3 年 11 月 26 日

特許庁長官 殿

特許

1. 事件の表示

特願昭 63 - 249607 号

2. 発明の名称

熱伝導性シリコン組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
東芝シリコン株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 8 番 11 号
日本橋 T M ビル
(6389) 井理士 古 谷 馨
☎ (03) 3663-7808 (代)



5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細
な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲の記載を別紙の通り補正

2. 特許請求の範囲

- 1 (A) ケイ素原子に結合せるアルケニル基が 1
分子中に少なくとも 2 個存在する、25℃に
おける粘度が 50 ~ 100,000 cp のポリオルガ
ノシロキサン 100 重量部
(B) ケイ素原子に結合せる水素原子を 1 分子
中に少なくとも 3 個有するポリオルガノハ
イドロジェンシロキサン、ケイ素原子に結
合せる水素原子の数が (A) 成分に含有され
るアルケニル基 1 個に対して 0.5 ~ 4.0 個
になるような量
(C) 白金及び白金化合物からなる群より選ば
れる触媒、白金原子として (A) 成分重量に
対して 0.1 ~ 100 ppm となる量
(D) 平均粒子径 5 ~ 20 μ m の熱伝導性充填剤
100 ~ 800 重量部
及び
(E) 接着助剤 0.001 ~ 10 重量部
からなる熱伝導性シリコン組成物。
2 (D) が粒度分布として 5 μ m 以下の粒子及

平成 4. 4. 2 発行

び10 μ m以上の粒子をそれぞれ20%以上含有
する熱伝導性充填剤である請求項1記載の熱
伝導性シリコン組成物。